

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08J 3/12 // C08L 71:00, 81:06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/15999 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Juli 1994 (21.07.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00007 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Januar 1994 (04.01.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 00 326.5 8. Januar 1993 (08.01.93) DE P 43 01 543.3 21. Januar 1993 (21.01.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOENHERR, Michael [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 3, D-67227 Frankenthal (DE). AHLERS, Juergen [DE/DE]; Beethovenstrasse 32, D-68649 Gross-Rohrheim (DE). BUCHERT, Hermann [DE/DE]; An der Nolzeruhe 8c, D-67098 Bad Duerkheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LV, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: MICROPOWDER (54) Bezeichnung: MIKROPULVER (57) Abstract <p>The invention concerns a micropowder with spherical particles having an essentially smooth surface structure and containing as the essential component polyarylene ether sulphones or ketones and obtained by prilling melts of such compounds or by spray-drying solutions thereof.</p> (57) Zusammenfassung <p>Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen.</p>			

Mikropulver

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, die als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone enthalten und die durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen erhältlich sind. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Mikropulver und deren Verwendung. Ferner betrifft die Erfindung wäßrige Dispersionen, die die Mikropulver enthalten sowie daraus hergestellte Beschichtungen.

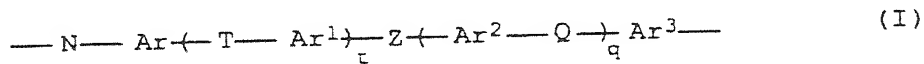
15

Mikropulver auf der Basis von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen sind an sich bekannt und werden beispielsweise als Haftvermittler zwischen metallischen Oberflächen und Polytetrafluorethylen eingesetzt, etwa um Beschichtungen mit haftabweisender Wirkung und gutem Gleitverhalten herzustellen (siehe beispielsweise GB 1 426 342). Derartige bekannte Mikropulver werden dadurch erhalten, daß die Substrate durch Abkühlen versprödet und anschließend gemahlen werden (siehe z.B. EP-A2-377 170). Aus der WO 91/00876 geht hervor, daß Mikropulver aus Polyarylenethersulfonen auch dadurch zugänglich sind, daß die Polyarylenethersulfone mit einer Flüssigkeit zu einer Paste verarbeitet werden, diese unter starkem Rühren im Wasser emulgiert und die Emulsion getrocknet wird. Die durch Mahlen erhältlichen Mikropulver haben stets unregelmäßige kantige Oberflächen. Dies wirkt sich beispielsweise nachteilig auf die Fließfähigkeit und die Schüttdichte der Pulver sowie das Verhalten des Pulvers in der Wirbelschicht aus. Darüber hinaus können Oberflächen nicht, wie es für viele Anwendungszwecke erforderlich ist, sehr gleichmäßig beschichtet werden. Die unter Einwirken eines Schergefälles aus einer Emulsion hergestellten Mikropulver enthalten ovale bis längliche Partikel, die sich ebenso wie die gemahlenen Teilchen nicht befriedigend auf der zu beschichtenden Oberfläche anordnen. Aus der GB-A 2 151 202 war bekannt, daß Mikrokapseln, die aus einer öligen Substanz umschlossen von Wänden aus Polysulfon bestehen, hergestellt werden können, indem entsprechende Lösungen mittels einer Druckdüse versprüht werden. Da bestimmte Anwendungen Partikel mit sehr glatter Oberflächenstruktur erfordern, genügen weder die aus der Emulsion gewonnenen Teilchen noch die Mikrokapseln diesen Anforderungen. Auch in der EP-A2-441 047 wird beschrieben, daß kleine Teilchen mit poröser Oberfläche erhalten werden, wenn

45

nicht über 2,5. Bevorzugt werden Spanfaktoren bis etwa 1,5. Ganz besonders bevorzugt sind die Spanfaktoren kleiner als 1.

Als wesentliche Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Mi-
 5 kropulver Polyarylenethersulfone oder -ketone. Diese enthalten wiederkehrend Einheiten I

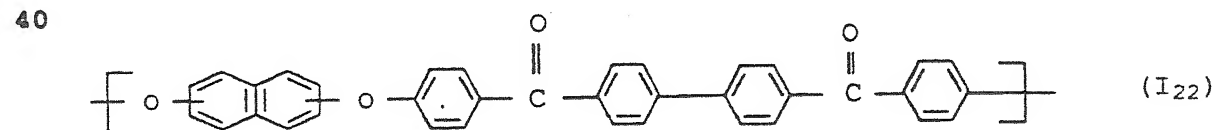
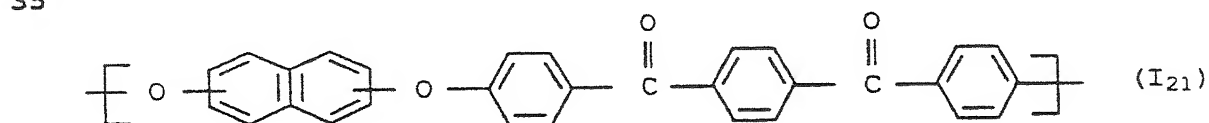
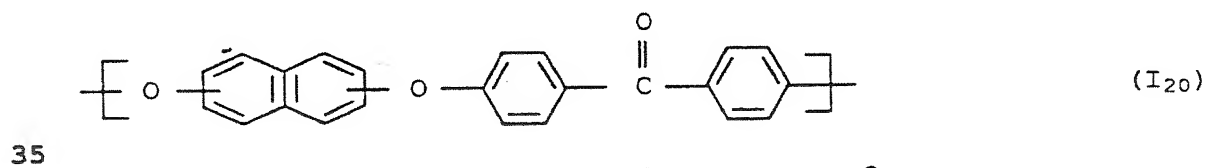
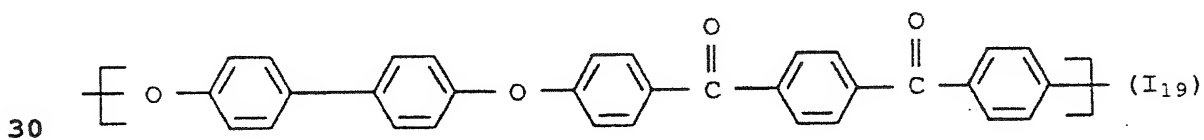
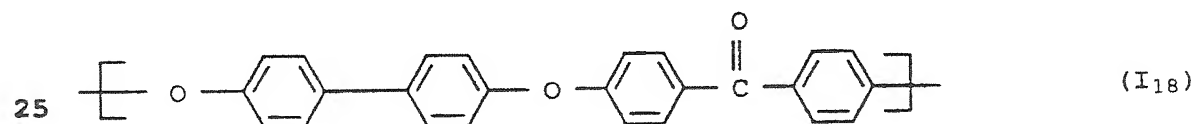
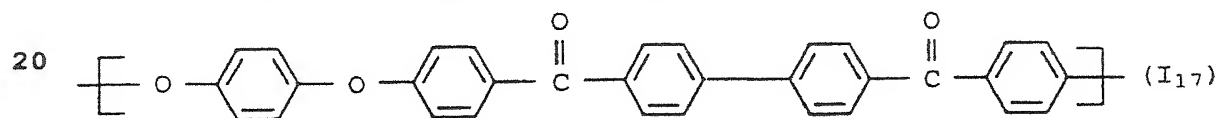
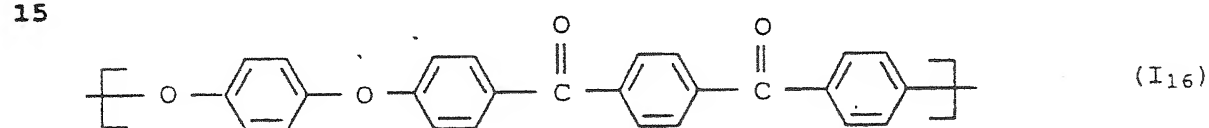
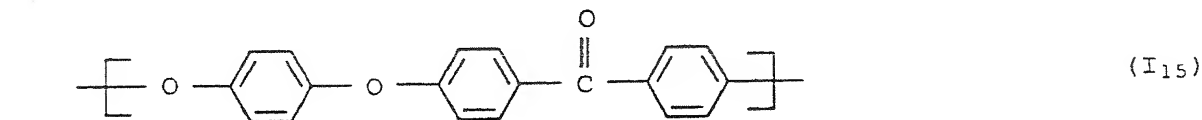
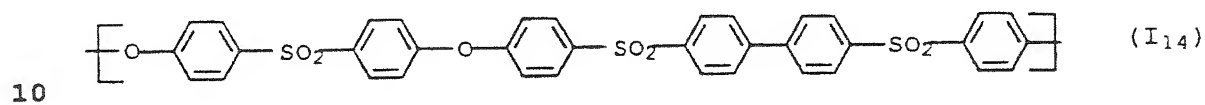
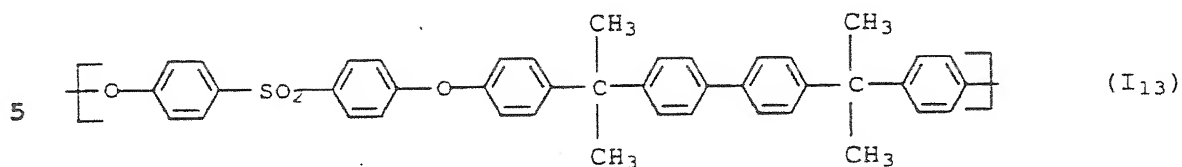


10

Dabei können t und q unabhängig voneinander gleich oder verschieden voneinander sein und jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 annehmen. N bedeutet entweder -O- oder -S-, bevorzugt -O-. Unabhängig voneinander können T und Q gleich oder verschieden sein. Sie können eine chemische Bindung oder eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, C=O, S=O, -SO₂-, -N=N-, -R^aC=CR^b- und -CR^cCR^d- bedeuten. Darunter sind -O-, C=O, -SO₂- und -CR^cCR^d- besonders bevorzugt. Bevorzugt sind T und Q auch eine chemische Bindung. R^a bis R^d können unabhängig voneinander entweder gleich oder verschieden voneinander sein und können entweder jeweils Wasserstoffatome oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder t-Butyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl bedeuten. Darüber hinaus können R^c und R^d auch C₁- bis C₁₀-Alkoxy-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl- oder C₆- bis C₁₈-Arylgruppen darstellen. Zu den bevorzugten

- 15 Gruppen zählen Methoxy, Ethoxy, Propoxy, t-Butoxy, Benzyl und Phenyl. Die vorgenannten Gruppen können jeweils auch mit Fluor und/oder Chloratomen substituiert sein. Als Beispiel ist die Trifluormethyl- oder die p-Chlorphenylgruppe zu nennen. Erfindungsgemäß ist Z eine Gruppe ausgewählt aus C=O, S=O und -SO₂-, wobei
 20 C=O und -SO₂- besonders bevorzugt werden. Die Variablen Ar bis Ar³ können unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung haben oder verschieden voneinander sein. Erfindungsgemäß stehen sie für C₆- bis C₁₈-Arylgruppen. Zu diesen zählen Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Vorzugsweise sind die Arylgruppen nicht substituiert, können aber Substituenten ausgewählt aus der Gruppe der C₁- bis
 35 C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, C₆- bis C₁₈-Aryl, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste und Halogenatome haben. Beispiele geeigneter Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Pentyl, n-Hexyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Benzyl, Ethylphenyl,
 40 Phenyl, Fluor oder Chlor.

Im folgenden sind einige der bevorzugten wiederkehrenden Einheiten I aufgeführt:



mit einem Gewichtsanteil an Polyarylenethersulfone oder -ketone mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- oder Block-copolymere mit 20 bis 80 Gew.-% Polyarylether.

- 5 Die Polyarylenethersulfone oder -ketone können beliebige Endgruppen z.B. Halogen-, Methoxy-, Benzyloxy-, Phenoxy- oder Amino-gruppen enthalten. Bevorzugte Endgruppen sind Halogen- oder Methoxygruppen.
- 10 Im allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone oder -ketone mittlere Molekulargewichte \bar{M}_n (Zahlenmittel) im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol und relative Viskositäten von 0,25 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone oder -ketone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlormethan oder in 96 %iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

- Die als Komponente A in Betracht kommenden Polyarylenethersulfone oder -ketone sind an sich bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Polyarylenethersulfone oder -ketone entstehen z.B. durch Kondensation aromatischer Bishalogenverbindungen und den Alkalidoppelsalzen aromatischer Bisphe-nole. Sie können beispielsweise auch durch Selbstkondensation von
- 25 Alkalisalzen aromatischer Halogenphenole in Gegenwart eines Katalysators hergestellt werden. Der DE-A-38 43 438 ist beispielsweise eine ausführliche Zusammenstellung geeigneter Monomere zu entnehmen. Geeignete Verfahren werden unter anderem in der US-A-3 441 538, 4 108 837, der DE-A1-27 38 962 und der EP-A1-361
- 30 beschrieben. Polyarylenetherketone sind auch durch elektrophile (Friedel-Crafts-)Polykondensation zugänglich, wie unter anderem in der WO 84/03892 beschrieben. Bei der elektrophilen Polykondensation werden zur Bildung der Carbonylbrücken entweder Dicarbonylsäurechloride oder Phosgen mit Aromaten, welche zwei - durch
- 35 elektrophile Substituenten austauschbare - Wasserstoffatome enthalten, umgesetzt, oder es wird ein aromatisches Carbonsäurechlorid, das sowohl eine Säurechloridgruppe als auch ein substituerbares Wasserstoffatom enthält, mit sich selbst polykondensiert.

40

Bevorzugte Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen sind beispielsweise in den EP-A-113 112 und 135 130 beschrieben. Besonders geeignet ist die Umsetzung der Monomeren in aprotischen Lösungsmitteln, insbesondere N-Methylpyrrolidon, in Gegenwart von wasserfreiem Alkali-carbonat, insbesondere Kaliumcarbonat. Die Monomeren in der

chlorbenzol und N-Methylpyrrolidon erwiesen. Dabei wird im allgemeinen ein üblicher Radikalinitiator eingesetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 75 - 150°C ausgeführt. Das Reaktionsprodukt wird durch Fällung mit einem üblichen Fällungsmittel, wie
5 niedermolekularer Alkohol und Keton, oder durch Entfernen des Lösungsmittels (z.B. im Entgasungsextruder, Dünnschichtverdampfer), gewonnen.

Die Reaktionsteilnehmer können aber beispielsweise auch bei einer
10 Temperatur von 270 - 350°C in der Schmelze in einem kontinuierlich oder absatzweise arbeitenden Mischaggregat (z.B. Ein- oder Zweiwellenextruder, Knetter) umgesetzt, werden.

Die reaktive Verbindung wird dabei vorzugsweise in flüssiger
15 Form, insbesondere innerhalb der Knetzone eines Mischaggregats zur Schmelze des Polymeren zudosiert.

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mikropulvern als Polyarylenethersulfonen oder -ketonen B modifizierte Polyarylenethersulfone oder -ketone A eingesetzt, die durch Umsetzen von 80 bis
20 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99 Gew.-% des unmodifizierten Polyarylenethersulfonen oder -ketonen A, mit 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% der reaktiven Verbindung erhalten worden war.

25 Besonders bevorzugt werden als Komponente B mit 0,1 bis 1,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polyarylenethersulfone. Dabei werden Polyarylenethersulfone, enthaltend 5 bis 95 Mol-% Einheiten I₁ und 5 bis 95 Mol-% Einheiten I₂ bevorzugt.

30 Polyarylenethersulfone mit 80 bis 95, vorzugsweise 85 bis 95 mol-% Einheiten der Formel I₂ und I₁ und entsprechend 5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% Einheiten der Formel I₁ bzw. I₂ seien hier insbesondere erwähnt.

35 Als Radikalstarter können in der Regel die in der Fachliteratur (z.B. J.K. Kochi, "Free Radicals", J. Wiley, New York, 1973) beschriebenen Verbindungen Verwendung finden.

40 Üblicherweise werden die Radikalstarter in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Polyarylenethersulfone oder -ketone A verwendet. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Radikalstarter eingesetzt werden.

45 Erfindungsgemäß können die Mikropulver auch Mischungen aus den Komponenten A und B enthalten. Neben den wesentlichen Komponenten können die Mikropulver noch z.B. bis zu 40 Gew.-% weiterer Addi-

Das Verhältnis von Zerstäubergasmassen- zu Flüssigkeitsmassen-
durchsatz ist im allgemeinen größer 2. Als besonders vorteilhaft
haben sich Zerstäubergas-/Flüssigkeitsdurchsätze im Verhältnis
von 3 bis 10 erwiesen. In der Regel sind Gasdrucke von 5 bar oder
5 mehr erforderlich. Mehr als 100 bar Gasdruck sind nur selten nö-
tig. Im allgemeinen betragen die Gasdrucke von 10 bis 70 bar.

Nach der Zerstäubung können die Flüssigkeitströpfchen in einer
Trockenkammer beispielsweise in einem Sprühturm bekannter Bauart
10 getrocknet werden (siehe z.B. K. Masters: Spray Drying Handbook,
Leonhard Hill Books, London 1972). Die Verdampfung des Lösungs-
mittels kann sowohl bei Normaldruck als auch im Vakuum erfolgen.
Die zur Lösungsmittelverdampfung erforderliche Wärme wird dabei
bevorzugt am Kopf des Turmes durch ein inertes Trocknungsgas zu-
15 geführt. Als Trocknungsgas eignet sich vor allem Stickstoff. Es
können aber auch andere Gase wie Kohlendioxid oder Luft verwendet
werden. Die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms ist vorzugs-
weise größer als die Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels
und kann von Raumtemperatur bis 500°C betragen. Im allgemeinen be-
20 trägt sie 100°C oder mehr. Bevorzugt liegt sie im Bereich von
200°C bis 300°C.

Vorzugsweise strömt das Trocknungsgas zusammen mit den Flüssig-
keitströpfchen durch den Trockenturm und wird am Ausgang des Tur-
25 mes zusammen mit dem Trockengut abgesaugt. Die Gastemperatur am
Ausgang des Turmes hängt von dem gewünschten Restlösungsmittelge-
halt des Pulvers ab. Sie kann von Raumtemperatur bis knapp weni-
ger als die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms betragen. In
der Regel beträgt sie 50°C oder mehr, beispielsweise 120°C bis
30 170°C. Im allgemeinen sind Temperaturen größer als 200°C nicht er-
forderlich.

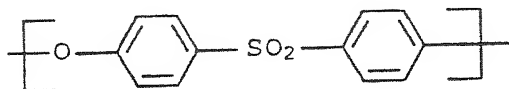
Das Pulver kann im allgemeinen wie üblich durch Filter oder Zy-
klone von dem Gasstrom getrennt werden. Für die Herstellung der
35 erfindungsgemäßen Mikropulver werden bevorzugt Filter zur Fest-
stoffabtrennung verwendet.

Der Restlösungsmittelgehalt des erfindungsgemäßen Mikropulvers
beträgt ohne Nachtrocknung im allgemeinen nicht mehr als 5 %, .
40 insbesondere kleiner als 2 %. Um den Gehalt an Restlösungsmittel
weiter zu verringern, kann der Sprühtrocknung eine Nachtrocknung,
die mit einer Nachkühlung kombiniert sein kann, nachgeschaltet
sein. Die Nachtrocknung kann beispielsweise in einem Wirbelbett
oder Fließbett erfolgen.

Beispiel 1

Es wurde ein Polyarylenethersulfons, enthaltend im wesentlichen sich wiederholende Einheiten I₁

5

(I₁)

- 10 mit einer Viskositätszahl von 52 ml/g (gemessen in einer 1 Gew.-%igen Lösung aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol im Verhältnis 1:1 bei 25°C) und einem Volumenfließindex von 140 ml/10 min (gemessen bei 360°C) verwendet. Es wurde eine 10 gew.-%ige Lösung dieses Polyarylenethersulfons in N-Methylpyrrolidon hergestellt.
- 15 Diese Lösung, die eine reduzierte Viskosität von 50 mPas hatte, wurde bei 25°C in einem Ultraschallzerstäuber (US 1, Typ 7/0.017.16.60 der Firma Lechler) versprüht. Als Trockenkammer wurde ein Trockenturm mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Länge von 2 m verwendet. Der als Trockengas verwendete Stickstoff
- 20 hatte am Kopf des Turmes eine Temperatur von 205°C. Die Temperatur am Ausgang des Turmes betrug 150°C. Der Durchsatz des Trockengases betrug 20 kg/h und der der Lösung 300 g/h.

- Es wurden sphärische Teilchen mit glatter Oberflächenstruktur und
- 25 einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von 20 µm erhalten. Der Restlösungsmittelgehalt des Pulvers betrug 5 %. Die Teilchen sind in Abbildung 1-3 abgebildet.

Beispiel 2

30

- Eine Mischung aus 16 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen Polyarylenethersulfons in N-Methylpyrrolidon wurde hergestellt. Diese Lösung, die bei Raumtemperatur eine reduzierte Viskosität von 200 mPas hatte, wurde in einer pneumatischen Zweistoffdüse mit
- 35 0,5 mm Flüssigkeitseinsatz (Modell 970 der Firma Schlick) bei einem Druck von 2 bar versprüht. Der Flüssigkeitsdurchsatz betrug 300 g/h. Stickstoff, dessen Temperatur 220°C betrug, diente als Düsengas. Als Trockenkammer wurde der unter Beispiel 1 beschriebene Trockenturm verwendet. Als Trockengas wurde Stickstoff, dessen
- 40 Temperatur am Kopf des Trockenturms 180°C betrug, verwendet. Die Stickstofftemperatur am Ausgang des Turms betrug 155°C.

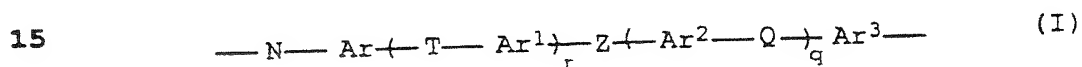
- Es wurden sphärische Teilchen mit glatter Oberfläche und einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von 6,5 µm erhalten. Da-
- 45 bei waren 96 Gew.-% des Mikropulvers Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner 24 µm. Der relative Span-Faktor betrug 2,5. Die

Patentansprüche

1. Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen
5 glatten Oberflächenstruktur, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen.

2. Mikropulver nach Anspruch 1, enthaltend als wesentliche Komponente
10

A) Polyarylenethersulfone oder -ketone enthaltend, wiederkehrende Einheiten I



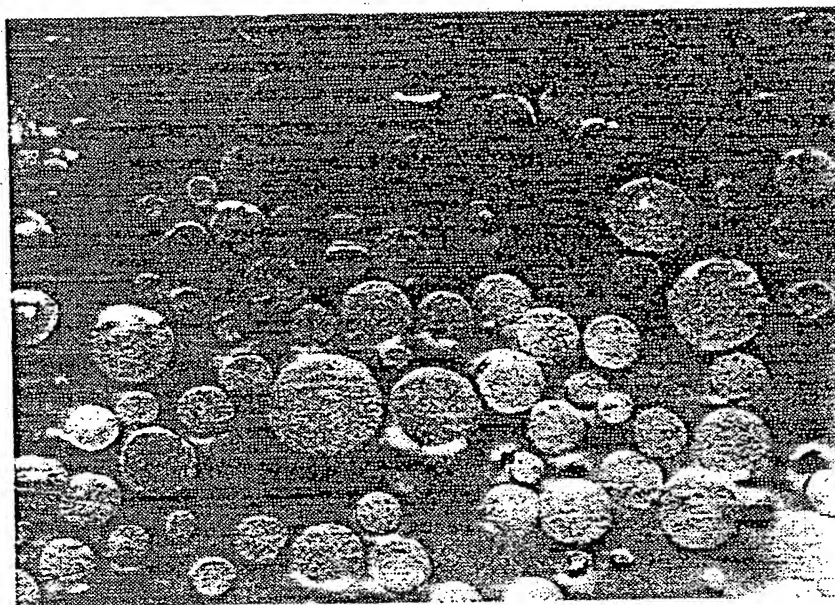
in denen t und q jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 annehmen können; N -O- oder -S- bedeuten
20 kann; T und Q eine chemische Bindung oder eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, C=O, S=O, -SO₂-, -N=N-, -R^aC=CR^b- und -CR^cCR^d- sein können; R^a und R^b jeweils Wasserstoffatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, R^c und R^d jeweils Wasserstoffatome, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkoxy-,
25 C₁- bis C₁₀-Alkylaryl- oder C₆- bis C₁₈-Arylgruppen bedeuten können, wobei die vorgenannten Gruppen jeweils auch mit Fluor und/oder Chloratomen substituiert sein können; Z eine Gruppe ausgewählt aus C=O, S=O und -SO₂- sein kann; Ar, Ar¹, Ar² und Ar³ für C₆- bis C₁₈-Arylgruppen stehen,
30 wobei diese Substituenten haben können, ausgewählt aus C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl-, C₆- bis C₁₈-Aryl-, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste und Halogenatome oder deren statistischen Copolymerisate oder Blockcopolymerisate und/oder

35 B) Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Umsetzen von A mit einer reaktiven Verbindung, die neben einer C-C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid-,
40 Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Otazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen enthalten oder deren statistischen Copolymerisaten oder Blockcopolymerisaten.

Abb.

45

FIG. 1

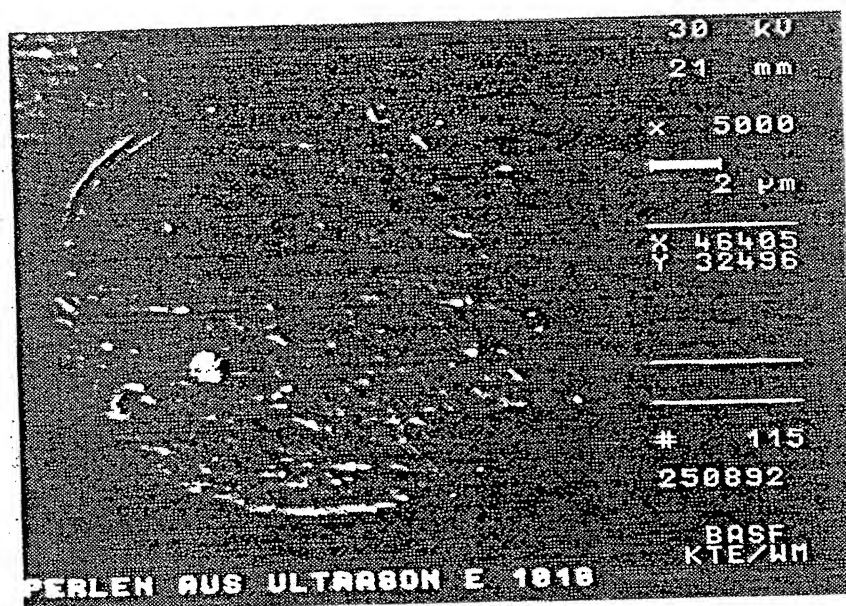


25089201

Vergr. 530:1

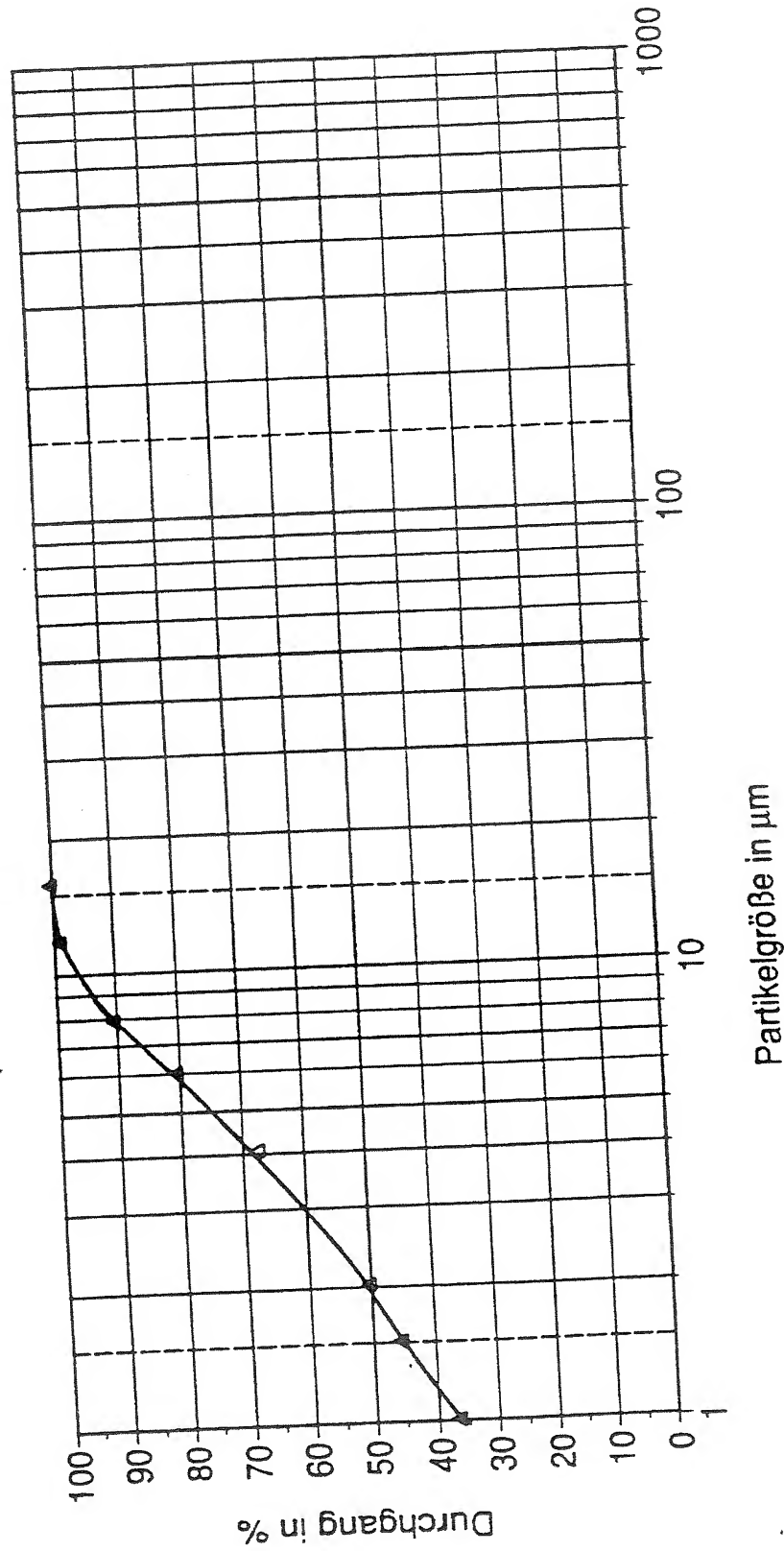
3/6

FIG. 3



Vergr.
5000:1

5/6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 94/00007A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08J3/12 //C08L71:00, C08L81:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C08J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,2 151 202 (NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD.) 17 July 1985	1-5
Y	see claims 1,4 see page 3, line 15 - page 3, line 32 see figure 3; example 7 ---	1-6
Y	DE,A,24 03 660 (INVENTA AG FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG) 8 August 1974 see claims 1-3 see example 1 ---	1-6
A	GB,A,2 000 720 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 17 January 1979 see claims 8,9,11 -----	1,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 1994

Date of mailing of the international search report

06.06.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemesch, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08J3/12 //C08L71:00,C08L81:06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C08J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB,A,2 151 202 (NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD.) 17. Juli 1985	1-5
Y	siehe Ansprüche 1,4 siehe Seite 3, Zeile 15 - Seite 3, Zeile 32 siehe Abbildung 3; Beispiel 7	1-6
Y	DE,A,24 03 660 (INVENTA AG FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG) 8. August 1974 siehe Ansprüche 1-3 siehe Beispiel 1	1-6
A	GB,A,2 000 720 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 17. Januar 1979 siehe Ansprüche 8,9,11	1,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. April 1994

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

06.05.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hallemeesch, A